

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭57-63310

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 F 10/00  
 4/02  
 4/64

識別記号

序内整理番号

1 0 6

7823-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月16日  
 発明の数 4  
 審査請求 未請求  
 (全 16 頁)

④ オレフインの重合用の成分及び触媒

- ② 特 願 昭56-126025  
 ② 出 願 昭56(1981)8月13日  
 優先権主張 ③ 1980年8月13日 ③ イタリア  
 (I T) ④ 24141 A/80  
 ② 発明者 サンドロ・パロディ  
 イタリー国ノヴァラ・オレツジ  
 ョ・ヴィアディネグリ 4  
 ② 発明者 ロベルト・ノツチ  
 イタリー国ノヴァラ・コルソ X  
 X Ⅲ マルツオ 170  
 ② 発明者 ウムベルト・ジヤンニーニ

イタリー国ミラノ・ヴィアシス  
 モンディ 53  
 ② 発明者 ピエール・カミロ・バルベ  
 イタリー国フェラーラ・ヴィア  
 パヴォーネ 3  
 ② 発明者 ウムベルト・スカタ  
 イタリー国フェラーラ・ヴィア  
 シーバティスティ 31  
 ② 出願人 モンテジソン・ソチエタ・ベル  
 ・アチオニ  
 イタリー国ミラノ・フォロボナ  
 パルテ 31  
 ④ 代理人 弁理士 小田島平吉

明細書

1 発明の名称

オレフインの重合用の成分及び触媒

2 特許請求の範囲

1 必須組体としての活性形の  $Mg$ -ハロゲン化合物、並びに該  $Mg$ -ハロゲン化合物上に担持されている  $Ti$ -ヘライド又は  $Ti$ -ハロアルコレート及び下記の群の化合物から選択されたエステル：

1.1 エステル系カルボニルの少なくとも 1 個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも 4 の線状もしくは分枝鎖状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.2 少なくとも 2 個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その  $-COOR$  基のヒドロカルビル

基  $R$  の少なくとも 1 個が炭素数が 3 ~ 20 の分枝鎖状の飽和もしくは不飽和基であるか又は炭素数が 6 ~ 20 のアリールもしくはアリールアルキル基である不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.3 オルト位置に  $COOH$  基を有する芳香族カルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その  $COOR$  基のヒドロカルビル基  $R$  の少なくとも 1 個が 3 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、

1.4 オルト位置に少なくとも 2 個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、

1.5 少なくとも 1 個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、

1.6  $RCOOR'$  基のヒドロカルビル基  $R$ ,  $R'$

特開昭57-63310(2)

はヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物と組み合わせて使用される固体成分。

2. 該M<sub>0</sub>ハロゲン化合物がM<sub>0</sub>ジハライドである特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

3. 该M<sub>0</sub>ハロゲン化合物がM<sub>0</sub>ジクロライド又はM<sub>0</sub>ジプロマイドであり、該T<sub>0</sub>ヘライドがT<sub>0</sub>テトラヘライドであり、そしてエステルが上記1, 2, 13, 16及びL7群から選択される特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

4. 下記成分:

a) A<sub>1</sub>-アルキル化合物、

b) 1個以上のSi-OR, Si-OCOR又はSi-NR<sub>2</sub>結合(ここでRはヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物、

c) 特許請求の範囲第1項~第3項に記載されている如き固体成分、

の反応生成物からなる、アルファ-オレフィンの

の少なくとも1個が炭素数が3~20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基であるか、又は炭素数が7~20のアリールアルキル基であるか、或いはRはエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、R'基が線状ヒドロカルビル基であるときには、R'は3~20の炭素原子を含んでいる飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル、

L7式CO(OR)<sub>2</sub>(ここで、同一であつても又は異なるついてよいR基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である)の炭酸のエステル、

からなり、アルファ-オレフィンの重合用触媒を形成するため(A<sub>1</sub>-アルキル化合物及び1個以上のSi-OR, Si-OCOR又はSi-NR<sub>2</sub>結合(R

重合用触媒。

5. 該A<sub>1</sub>-アルキル化合物が、A<sub>1</sub>-トリアルキル或は炭素もしくは金属原子を介して、又はSO<sub>2</sub>もしくはSO<sub>3</sub>基を介して互に結合している2個以上のA<sub>1</sub>原子を含有しているA<sub>1</sub>-アルキル化合物である特許請求の範囲第4項記載の触媒。

6. 成分①)のケイ素化合物がフェニルジ-もしくはトリ-アルコキシシラン又はアルキルジ-もしくはトリ-アルコキシシランである特許請求の範囲第4項もしくは第5項記載の触媒。

7. 成分②)が特許請求の範囲第2項記載の固体成分である、特許請求の範囲第6項記載の触媒。

8. 重合方法を液相で不活性炭化水素浴槽の存在下もしくは不存在下で又は気相で、特許請求の範囲第4項~第7項のいづれかに記載の触媒の存在下で、実施することを特徴とする、アルファ-

オレフィンCH<sub>2</sub>=CHR(ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合方法。

9. 特許請求の範囲第8項記載の方法で得られたアルファ-オレフィンの重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、CH<sub>2</sub>=CHRオレフィン(ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合用触媒の形成に有用な新規な固体成分、並びに該成分から形成された触媒、更には重合方法にも関するものである。

今までに知られているプロピレン及びそれより高級なオレフィンの重合用の担持されている高活性のそして高度に立体特異性の触媒は、電子供与体化合物(外部電子供与体)で部分的に錯体化されているA<sub>1</sub>-アルキル化合物を、活性形のM<sub>0</sub>

特開昭57-63310(3)

酸の同様なエステルを外部電子供与体として使用する触媒の性能と変わりない。今回、特別な構造を有するエステルを内部電子供与体として使用することにより、意外なことにも、Si-O-C結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体としてなる先行技術の担持触媒の活性及び立体特異性を増大できることが発見された。

本発明の触媒は、下記の成分の反応生成物からなつていて：

- a) Al-アルキル化合物、たとえば、Al-トリアルキル酸は酸素もしくは過酸原子を介して又はSO<sub>2</sub>もしくはSO<sub>3</sub>基を介して互に結合している2個以上のAl原子を含有しているAl-アルキル化合物、
- b) 1個以上のSi-OR、Si-OCOR又はSi-NR<sub>2</sub>結合（ここでRはヒドロカルビル基である）を含有しているケイ素化合物、

一ルアルキル基であるような不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

- 3) オルト位置にCOOH基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、そのCOOR基のヒドロカルビル基Rの少なくとも1個が3～20個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、
- 4) オルト位置に少なくとも2個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、

- 5) 少なくとも1個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、
- 6) RCOOR'基のヒドロカルビル基R、R'の少なくとも1個が炭素数が3～20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基であるか、又は炭素数が7～20のアリールアルキル基で

-ハライド上に担持されているTi化合物及び電子供与体化合物（内部電子供与体）からなる固体成分と反応させることにより得られる。

そのような触媒の例は英國特許1559194及びベルギー特許868682中に記されている。Si-O-C結合を含有しているケイ素化合物からなる外部電子供与体も記されている〔特開昭54-94590号及び特開昭55-36203号〕。我々のそして多数の内部電子供与体の中には、メタクリル酸メチル及びビバリン酸エチルの如き化合物も挙げられている。しかしながら、Si-O-C結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体として使用する全ての先行技術の触媒においては、主として安息香酸のエステル及びそれらの誘導体が内部電子供与体として使用される。

活性及び立体特異性という語で表わされている上記の触媒の性能は、安息香酸エチル及び安息香

(Mgハロゲン化合物好ましくは)  
c) 必須担体としての活性形のMgジハライド、並びに成Mgハロゲン化合物上に担持されているTi-ハライド又はTi-ハロアルコレート及び下記の群の化合物から選択された電子供与体化合物：

- 1) エステル系カルボニル基の少なくとも1個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも4の線状もしくは分枝鎖状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、
- 2) 少なくとも2個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その-COOR基のヒドロカルビル基Rの少なくとも1個が炭素数が3～20の分枝鎖状の飽和もしくは不飽和基であるか又は炭素数が6～20のアリールもしくはアリ

あるか、或いはRはエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、R'基が線状ヒドロカルビル基であるときには、R'は3~20の炭素原子を含有している飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル。

7) 式  $\begin{array}{c} OR \\ | \\ CO \\ | \\ OR \end{array}$  (ここで同一であつても又は

異なるR基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である) の炭酸のエステル。

成分c) の製造に適する代表的エステルの例は下記のものである:

#### 1) 群

ジエチルジイソブチルマロネート、ジエチルカーブチルマロネート、ジエチルカージプチルマ

#### 4) 群

2,3-ジアセトキシナフタレン、1,2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2,3-ジアセトキシベンゼン。

#### 5) 群

ベンゾイル-エチルサリチレート、アセチル-メチルサリチレート。

#### 6) 群

エチレン-グリコール-ビバレート、1,4-ブタンジオール-ビバレート、ベンジル及びイソブチルビバレート、カーブロビルビバレート、エチルジフェニルアセテート、イソブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、エチルベンゾイルアセテート、イソブチルビルベート、イソブチル-トランス-3-メトキシ-2-ブテノエート。

#### 7) 群

ロネート、ジエチルフェニルマロネート、ジエチル-1,2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジオクチルセバセート、ジイソブチルアジベート。

#### 2) 群

ジ-2-エチル-ヘキシル-マレエート、ジイソブチルマレエート、ジイソブチル-3,4-フラン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチルヘキシルフマレート、2-エチルヘキシルマレエート。

#### 3) 群

ジイソブチル-2,3-ナフタレン-ジカルボキシレート、ジ-カーブロビル、ジ-カーブチル、ジイソブチル、ジ-カーヘブチル、ジ-2-エチル-ヘキシル、ジ-カーオクチル、ジ-ネオペンチルフタレート、フタル酸のモノブチル及びモノイソブチルエステル、エチル-イソブチル-フタレート、エチル-カーブチル-フタレート。

フェニル-エチルカーボネート、ジフェニルカーボネート。

好適な化合物は、マレイン酸、ビペリン酸、メタクリル酸、炭酸及びフタル酸のエステルである。上記の如く、ポリカルボン酸のエステルはエster基の他にエステル化されていないCOOH基を含有することもできる。

成分c) の製造においては、エステルを活性形のMgハロゲン化合物たとえば活性Mgジハライドもしくは予備形成された該ジハライドの先駆体と接触させて製造することができる。更に、例えば、アルコールもしくはアルコレートとアリールハライドの間のエステル化により、又はポリカルボン酸の無水物もしくは半エステルとアルコールの間のエステル化により、又はエステル交換による如き公知の反応によりエステルをその場で製造することができる。

エステルは他の公知の内部電子供与体と併用することもできる。

成分c)の必須担体を形成する活性形のMgジハロゲン化合物たとえば活性な無水Mgジハライドは、成分c)のX線粉末スペクトル中で1m<sup>2</sup>/gの表面積を有するジハライドの粉末スペクトル中に現れる最も強い回折線の少なくとも30%の広がりを示すMgジハライドであるか、又は該強度ピークが最強線の面間距離に関してシフトしていくハロにより置き換わっているようなX線粉末スペクトルを示すMgジハライドであるか及び/又は3m<sup>2</sup>/gより大きい表面積を有するMgジハライドである。

Mgジハライドの表面積の測定は、成分c)を沸騰TiCl<sub>4</sub>で2時間処理した後に行なわれる。測定値をMgジハライドの表面積とする。Mgジハライドの非常に活性な形は、1m<sup>2</sup>/gの表面積。

水量は一般に1重量分より少ない。

活性Mgジハライド上に担持されているTi<sub>x</sub>ハライド又はTi<sub>x</sub>ハロアルコレート及びエステルとは、担体上に化学的もしくは物理的に拘束され、成分c)を沸騰している1,2-ジクロロエタンで2時間処理することによつても成分c)から抽出できないような上記の化合物を意味する。

成分a), b)及びc)は互いでいずれの順序でも反応させられるが、好適には成分a)及びb)を予備混合し、その後成分c)と接触させる。

成分a)を成分a)及び/又はb)と予備混合させることもできる。a)及びb)の予備混合は、普通、室温乃至混合温度の間の温度において行なうことができる。

a)及びb)の予備反応は比較的高い温度においても実施できる。化合物b)を加えそして成分c)自身と反応させることもできる。成分b)を、

を有する対応するジハライドのスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がつてハロを形成するようなX線粉末スペクトルを示すものであるか、又は最も強い線が面間距離に関してシフトしたハロにより置き換わっているようなものである。一般に、上記の形の表面積は3.0~4.0m<sup>2</sup>/gより大きく、そして特に10.0~30.0m<sup>2</sup>/gである。

活性形は、上記の形から、不活性炭化水素溶液中の成分c)の熱処理によつても誘導でき、それはX線スペクトル中でハロの代りに弱い回折線を示すものである。

これらの形の鋭い最強線は、いずれの場合にも、1m<sup>2</sup>/gの表面積を有するMgジハライドの対応する線に關して少なくとも30%の広がりを示している。好適なMgジハライドはMgジクロライド及びMgジプロマイドである。ジハライドの含

成分c)上に担持されているハロゲン化Ti<sub>x</sub>化合物に関して少なくとも1のモル比で、そして成分a)として使用されているA<sub>1</sub>-アルキル化合物に関して2.0より少ない、好適には0.05~0.3の間のモル比で反応させることができる。

成分c)においては、Mgジハライド及びそれに担持されているハロゲン化Ti<sub>x</sub>化合物の間のモル比は1~5.0の間であり、そしてMgジハライド上に担持されている該ハロゲン化Ti<sub>x</sub>化合物及び電子供与体の間のモル比は0.1~5.0の間である。

b)に示されているケイ素化合物には、一般式



(式中、Rは炭素数が1~20のアルキル、

アルケニル、アリール、アリールアルキル、シクロアルキル基であり、

Yは-OR', -OCOR', -NR<sub>2</sub>'であり、こ

で $R'$ は $R$ とは同一であるか又は異なる場合、 $R$ と同じ意味を有し、

$X$ はハロゲンもしくは水素原子又は $-OCOR'$ 、 $-NR_2^*$ 基であり、ここで $R'$ は $R'$ と等しいか又は異なる場合、そして $R'$ と同じ意味を有し。

$m$ 、 $n$ 及び $\alpha$ はそれぞれ、 $m$ は0~3、 $n$ は1~4、そして $\alpha$ は0~1の数であり、そして $m+n+\alpha$ は4に等しい。

の化合物が含まれる。

使用できる他のケイ素化合物は、2個以上のケイ素原子が、酸素又は遷移原子を介して、互に結合されているような化合物である。

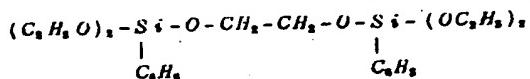
これらの化合物の例は、ヘキサエトキシジシリカサン、対称性シフェニルテトラエトキシジシリカサン

チルアミノシリラン、テトラフェノキシシリラン又はテトラアルコキシリラン、例えばテトラメトキシリランである。

ケイ素化合物を、例えば $SiCl_4$ の如きハロゲン化されたケイ素化合物とアルコール又は $Mg$ もしくは $Al$ のアルコレートとの反応によりその場で生成することもできる。

本発明の触媒中では、ケイ素化合物は、種々の触媒生成成分との間の反応の固体生成物中に結合された形で、そして0.05より大きい、一般的に0.1~5のケイ素化合物とハロゲン化 $Ti$ 化合物のモル比で存在している。

成分c)を形成している $Al$ -アルキル化合物には、 $Al$ -トリアルキル、例えば $Al$ -トリエチル、 $Al$ -トリイソブチル、 $Al$ -トリイソブロビル及びヘテロ原子を介して互いに結合している2個以上の $Al$ 原子を含有している化合物、例

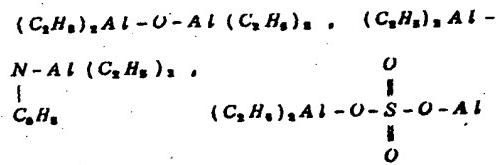


である。

好適なケイ素化合物は、フェニルトリアルコキシリラン、ジフェニルジアルコキシリランの如きフェニルアルコキシリラン、例えばフェニルトリエトキシリスメトキシリラン、ジフェニルジメトキシ及びジエトキシリラン、モノクロロフェニルジエトキシリラン；アルキルジ-もしくはトリアルコキシリランの如きアルキルアルコキシリラン、例えばエチルトリエトキシリラン、エチルトリイソブロボキシリランである。

他の適当な化合物の例は、クロロトリエトキシリラン、アセトキシトリエトキシリラン、ビニルトリエトキシリラン、ブチルトリエトキシリラン、トリフェニルモノエトキシリラン、フェニルトリクロエトキシリラン、フェニルジエトキシリ

えば



$(C_2H_5)_2$ 。

が含まれる。上記の如く、 $Al$ 原子が例えば $SO_4$ 又は $SO_3$ の如き基を介して結合されているような $Al$ -アルキル化合物も適している。これら $Al$ -アルキル化合物は複数種併用することができる。例えば、上記例示の如き $Al$ -アルキル化合物と $AlEt_2Cl$ の如き $Al$ -アルキルハライドとの併用で使用することもできる。

成分c)は公知の方法に従つて製造できる。これらの方のうちの一方法は、 $Mg$ ハライド及び本発明の電子供与体化合物を、粉碎生成物のX線スペクトル中に $Mg$ ジハライドのスペクトルに開

米国特許4,220,554並びにイタリア特許出願  
27,261/79中に記されている。

他の方法は、Mgジハライド、ハロゲン化Ti化合物及び電子供与体化合物をMgジハライドの活性化まで一緒に粉碎し、そして粉碎された生成物をハロゲン化炭化水素、例えば1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化メチレン、ヘキサクロロエタン、中に懸濁処理することからなっている。

処理は40°C乃至ハロゲン化炭化水素の沸点の温度において、一般に1~4時間の範囲の時間にわたって行うことができる。

他の方法によると、低いIH基含有量（好適には1重量%以下）を有するSiO<sub>2</sub>又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような多孔性担体に、液状のMgジハライド、たとえばMgジハライドの電子供与体（例えば、アルコール、エチルなど）溶液を含浸させ、次にこの

して前記されている変化現象が現われるまで一緒に粉碎し、そしてその後粉碎された生成物をTi化合物と反応させることからなっている。この型の製造は英國特許1,559,194中に記されている。

同様な製法は米国特許4,107,413、4,107,414及び4,107,415中に記されている。

他の方法は、Mgハライドとアルコールの付加物を、活性水素原子を含有していない電子供与体化合物の存在下で、Ti化合物と反応させることからなっている。この方法はベルギー特許868,682中に記されている。

公告されたドイツ出願3,022,738中に記されている他の方法によると、Mgジハライドとアルコールの間の付加物を、液体状で、ハロゲン化Ti化合物及び電子供与体化合物と反応させる。

他の方法はドイツ特許出願公開2,924,029、

担体を例えばドイツ特許出願公開3,022,738又はベルギー特許868,682中に記されている方法に従つて、溶解されている電子供与体化合物を含有している過剰のTiCl<sub>4</sub>で処理する。

上記の全ての方法では、最終生成物は、上記の活性形で存在しているMgジハライドを含有している。

活性形のMgジハライドを生成するため、又はジハライドが活性形で存在しているようなTi含有Mgジハライド担持成分を生成するための他の公知の方法の例としては下記の如き反応があげられる：

一グリニヤール試薬又はMgR<sub>2</sub>化合物（Rはヒドロカルビル基である）又は該MgR<sub>2</sub>化合物とAl-i-トリアルキルとの錯体、及びハロゲン化剤、例えばAl<sub>2</sub>X<sub>5</sub>もしくはAl<sub>2</sub>R<sub>m</sub>X<sub>n</sub>化合物（Xはハロゲンであり、Rはヒドロカルビルであり、

$m+n=3$ である）、SiCl<sub>4</sub>又はHSiCl<sub>3</sub>、の反応、

一グリニヤール試薬とシラノールもしくはポリシリカサン、H<sub>2</sub>O又はアルコールとの反応及びその後のハロゲン化剤又はTiCl<sub>4</sub>との反応、

一Mgとアルコール及びハロゲン化炭化水素との反応又はMgとヒドロカルビルハライド及びアルコールとの反応、

—MgOとCl<sub>2</sub>又はAlCl<sub>3</sub>との反応、

—MgX<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O（X=ハロゲン）とハロゲン化剤又はTiCl<sub>4</sub>との反応、

—Mgモノもしくはジアルコレート又はMgカルボキシレートとハロゲン化剤との反応。

Ti-i-ハライド又はTi-i-ハロゲンアルコレートには特に、Ti-i-テトラハライド、Ti-i-トリハライド及びTi-i-トリハロゲンアルコレートが含まれる。好適な化合物は、TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、

2.6-ジメチルフェノキシトリクロロエタンである。

Ti-トリハライドは公知の方法により、例えば  $TiCl_4$  を Al もしくは有機金属 Al 化合物を用いて又は水素を用いて還元することにより、得られる。

Ti-トリハライドの場合、触媒性能を改良する目的のために、チタンの酸化（部分的であつてもよい）を、成分 c) の製造中又は後に行なうことが簡便である。この目的用には、ハログン、ヨウ素ハライドを使用できる。

好適な触媒は、成分 c) が  $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$  及びマレイン酸、ビバリン酸及びフタル酸のエステルから得られ、そして成分 d) がフェニル-もししくはエチル-トリエトキシシラン又はジフェニルジメトキシ-もししくはジフェニルジエトキシシランであるものであり、成分 e) は Al-トリアランである。

と気相段階を組み合わせることにより実施する際に使用できる。一般に、温度は  $40^\circ \sim 160^\circ C$  の間、好適には  $60^\circ \sim 90^\circ C$  の間、であり、大気圧以上の圧力において行なうことができる。

分子量調節剤として、水素又は他の公知の型の調節剤が使用できる。

これらの触媒はプロピレン、ブテン-1、ステレン、1-メチルベンゼンの重合において特に良好に使用できる。該触媒はまた、公知の方法に従つて、プロピレン及びエチレンを重合させて低温における比較的良好な耐衝撃性を有する改質ポリプロピレン（いわゆるプロピレン及びエチレンのブロック共重合体）を製造するため、又はプロピレンと少割合のエチレンの結晶性ランダム共重合を得るためにも使用できる。

下記の実施例は単に説明目的のために示されているものであり、本発明の範囲を限定しようとする

アルキル、例えば Al-トリエチル又は Al-トリイソブチル、である。

成分 c) は英國特許 1,559,194、ベルギー特許 868,682、ドイツ特許出願公開 2,924,029、米国特許 4,220,554、イタリア特許出願 2,726,179 又はドイツ特許出願公開 3,022,738 中に記されている方法に従つて製造できる。

成分 d) の好適な製造方法は、 $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$  及びエステルと一緒に粉砕しそして粉砕された生成物をハログン化された炭化水素、例えば 1,2-ジクロロエタン、で処理することも包含している。

本発明に従う触媒は、アルファ-オレフィンを公知の方法により重合するために、すなわち重合を液相で不活性炭化水素溶媒の存在下もしくは不活性下で、又は気相で、又は例えば液相重合段階

るものではない。

#### 実施例 1~10

##### 固体触媒成分の調製：

ヨーロッパ特許出願公開公報第 2,923,2 号の実施例 1 に従つて、以下のようにして固体触媒成分を調製した。

##### a) 粉砕

86.8 g の無水  $MgCl_2$  (1%より少ない水含有量)、表 1 に記載されたエステル及び 13.9 g のビニル-トリエトキシシラン (VTS) (エステル/VTS のモル比 = 1.75 及び  $MgCl_2$  / (エステル + VTS) のモル比 = 4.5 に相当する) を 100.0 cc の全容皿を有しそして 3.485 kg の直徑が 15.8 mm のイノックス鋼 (inox steel) 球を含有しているスープテクニク (SIEBTECHNIK) 製のビブラトム (VIBRATOR) 型の振動ミル中で共粉砕した。

粉碎は1/6の全容積当り120タに等しい充填効率を適用させて、約70℃のミル内部温度においてそして60時間の粉碎時間にわたって行なわれた。

粉砕された生成物のミルへの充填、引き続いての粉砕及び粉砕された生成物のミルからの除去は、乾燥窒素ガス圧下で行なわれる。

### b) TiCl<sub>4</sub> を用いる処理

25%の共粉砕された生成物を依然として塗装  
空気下で500°Cの反応器中に移し、その中で  
それらを210°CのT<sub>i</sub>Cl<sub>4</sub>と接触させた。

$T = 60^\circ\text{C}$ 。を用いる処理は、100℃で攪拌しながら80℃で2時間にわたって行なわれ、その後過剰の $T = 60^\circ\text{C}$ 及びその中に溶解された生成物を80℃でサイホンにより除去した。

この操作の次に 65℃ のエタンを 1 回の洗浄毎に 200 ml を用いて 5 回洗浄した。

中、単量体を連続的に供給することにより圧力一定に保つた。4時間後に、重合体スラリーを急速に冷却し、そしてガス抜きすることにより重合を停止させた。重合体を沪過により溶媒から分離し、そして熱い空氣流中で70°Cにおいて乾燥した。次に沪液中に溶解されているある量の重合体を単離し、重量測定し、そしてアイソタクチック指数(1.1)の計算のために沸騰しているカーヘブタン中に可溶性である重合体の重量と合計した。触媒成分の使用量並びに該成分中のTi含有量、トリエチルアルミニウムに関するフェニルトリエトキシランのモル比、加えられた触媒成分に関する重合体の収率、アイソタクチック指数(1.1)、固体触媒成分の表面積及びテトラリン中で135°Cにおいて測定された固有粘度を表1に示す。

## 獎 施 例 11

封閉號57-63310(9)

このようにして製造された触媒成分は、 $1\text{ mg}/\text{g}$  の表面積を有する  $\text{MgCl}_2$  のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がつてハロを生成するような粗粉末スペクトルを示した。

## プロピレンの重合：

60℃に維持され、窒素雰囲気による圧力下に  
乗たれている磁気懸浮器及び熱電対を備えている  
3Lの全容積を有するステンレス鋼オートクレー  
ブ中に、5ミリモルのトリエチルアルミニウム、  
フェニルトリエトキシシラン(PES)及び上記  
で調製した固体触媒成分を含有しているガス抜き  
された無水カーヘブタン中の懸濁液1000mLを  
加え、その間にプロピレンも供給した。オートク  
レープを閉じ、その後、水素を0.2気圧までの圧  
力で加え、温度を70℃にあげ、そして同時にブ  
ロピレンを7気圧の全圧となるまで加えた。重合

### 固体触媒成分の調製

エチルベンゾエートの代りに表1に記載した割合でシイソブチルフタレートを用いるほかはドライツ特許出願公開2643143(特開昭52-151681号)の実施例7に従つて、固体触媒成分を調製した。

即ち、

A) 粉碎

無水  $MgCl_2$  (1 蒸量以下の水を含有する)  
9 & 5%、ジイソブチルフタレートおよび時としてポリジメチルシロキサン(粘度 5.00 センチス トーカス 135°)をそれぞれ 1.0% および 6.0% の全 容積を有し、それぞれ 6 mm 直径のステンレススチール製球の 3 kg および 1.8 kg を含有する N.V.TE-MA'S. Gravenhage (オランダ) によって製 作された型 VIBRATOM の 2 個の振動ミルで 同時粉砕する。

特開昭57-63310(10)

粉砕は全容積(真空)の135タ/6に等しい充填係数を使用して約40℃のミル内部における温度で100時間行なつた。

ミルへ粉砕せられるべき生成物を装入すること、つぎに粉砕することおよびミルから粉砕製品を排出することは窒素雰囲気内で行う。

B) TiCl<sub>4</sub>による処理

共粉砕した製品の一部(15~50タ)を常に窒素雰囲気中で500ccの反応器に移し、そこで過剰のTiCl<sub>4</sub>を接触させる。TiCl<sub>4</sub>による処理は80~135℃の温度で2時間行い、ついて過剰のTiCl<sub>4</sub>とTiCl<sub>4</sub>IC溶性の生成物を135℃で伊過によつて除去した。拂膜ヘキサンを以てする2回またはそれ以上の洗浄を行う。

得られた固体生成物は窒素雰囲気中で乾燥し、その一部を分析してTiとClの含有量を測定した。

本触媒成分は、最も強い回折線が鋭い線状で現われるが、その半分のピーク幅が1m/タの表面積を有するMgCl<sub>2</sub>の対応する半分のピーク幅の30%より広がつているようなX線粉末スペクトルを示した。得られた触媒成分を実施例1-1に記されているのと同じ重合条件下で使用した。固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

比較例1及び2

実施例1において、ジイソブチル-2,3-ナフタレンジカルボキシレートの代りに19.3タのエチルベンゾエートを用いるほかは同様にして固体触媒成分を調製した。固体触媒成分のX線粉末スペクトルは実施例1の触媒成分のそれと同様であつた。得られた固体触媒成分を用いて、実施例1と同じ条件でプロピレンの重合を行なつた。但し、トリエチルアルミニウムとPBSのモル比

得られた固体触媒成分は、1m/タの表面積を有するMgCl<sub>2</sub>のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がつてハロを形成するようなX線粉末スペクトルを示した。

プロピレンの重合

上記で得られた固体触媒成分を用いる以外は、上記実施例8と同じにしてプロピレンの重合を行なつた。固体触媒成分中のTi含有量、該成分の並、トリエチルアルミニウムとPBSの間のモル比、重合試験の結果を表1に示す。

実施例1-2

実施例1-1に従つて調製された固体の触媒成分を不活性炭化水素(メタノールG(158°~172.5℃の温度範囲内で沸騰するイソパラフィン系炭化水素の混合物)中に懸濁させ、そして120℃で24時間熱処理した。このようにして得られ

は表1記載の通りとした。

比較例3

ドイツ特許出願公開2,642,143(特開昭52-15691号)の実施例7に従つて、即ち、上記実施例1-1においてジイソブチルフタレートに代えてエチルベンゾエート30.6タを用いるほかは同様にして調製された固体触媒成分を使用したこと以外は実施例1-1を繰返した。

X線粉末スペクトルは実施例1-1の触媒成分のそれと同様であつた。重合の結果を表1に示す。

実施例1-3~1-8

下記の如くして調製された固体触媒成分を用いて実施例1を繰返した。

無水MgCl<sub>2</sub>、表1に挙げられているエステル、及びエステルに関して1:1のモル比のTiCl<sub>4</sub>を、1ℓの総容積を有しそして3kgの内径が16mmのステンレス鋼球を含有しているN.V.テ

エステルの型、固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Ⅱに示す。

## 実施例 19~26

マ社、グラベンハーグ(オランダ)製のVIBRA TOME型の振動ミル中で粉碎した。粉碎は100%の全容積(空)に等しい充填率を用いて、25℃のミルの内部温度において、72時間にわたって行なわれた。ミルの充填、粉碎、及びミルの排出は温湯蒸気下で行なわれた。10gの一箱に粉碎された生成物を100mlの1,2-ジクロロエタンと80℃において2時間接触させた。この時間後に、1,2-ジクロロエタンを80℃において沪過により除去し、そして残っている固体生成物を、沪液から塩素イオンが消えるまで、室温においてメタヘプタンで繰返し洗浄し、次にメタヘプタン懸濁液中に保つた。このようにして製造された触媒成分は、1ml/9の表面積を有するMgCl<sub>2</sub>のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がつてハローを生成するようなX線粉末スペクトルを示し

ヘプタン溶液中に保つた。このようにして製造された触媒成分は、実施例1~10の触媒成分のそれと同じX線スペクトルを示した。エステル、固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Ⅲに示す。

使用しそしてTiCl<sub>4</sub>を用いる処理を120℃で行なつて製造された固体触媒成分を使用した。即ち、無水塩化マグネシウム476g、デカン1.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール181mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、表Ⅳに記載されたエステルを添加し、120℃、1時間の攪拌下保持した後室温迄冷却する。この溶液を0℃に保持した四塩化チタン200ml中に投入し、その温度に1時間保つた後、冷却を解き1時間かけて20℃に徐々に昇温し、その後3.0分間で80℃迄昇温し、安息香酸エチルを2.23ml添加し、その温度に2時間保持する。この懸濁液中の固体部分を沪過により採取し、これを100mlの四塩化チタンに再び懸濁させ、攪拌下120℃に2時間保つ。

沪過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサ

## 比較例 4

実施例19に於て、ジオクチルフタレートに代えて、エチルベンゾエートを用いるほかは実施例19と同じにして製造された固体触媒成分を使用した。その触媒成分のX線スペクトルは実施例1~10のそれと同じであつた。固体生成物の特徴及び重合試験の結果を表Ⅳに示す。

## 実施例 27~29

実施例1を繰返したが、ドイツ特許出願公開3,022,738の実施例1(対応特開昭56-811の実施例12)に従うが安息香酸エチルの代りに表Ⅴに挙げられているフタル酸のエステルを

ンで充分洗浄乾燥し、固体触媒成分を得る。固体触媒成分のX線スペクトルは実施例1～10のそれと同様であつたエステルの型及び比を表IVに示す。操作条件及び重合試験の結果を表Vに示す。

## 比較例 5

実施例27を繰返したが、ドイツ特許出願3,022,738の実施例1（対応特開昭56-811の実施例12）に従つて製造された固体触媒成分を使用した。操作条件及び重合試験の結果を表Vに示す。

## 実施例 30～34

実施例8を繰返したが、フェニルトリエトキシランの代りに等モル量の表Vに示されているアルコキシランを使用した。触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Vに示す。

表 I

実施例 番号	エステル	固体触媒成分			重合				
		MgCl <sub>2</sub> エステル モル/モル	固体成分の Ti含有量 モル/モル	表面積 m <sup>2</sup> /g	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PES モル/モル	触媒 mg	収量 g重合体 g触媒成分	I.I. %	%固有粘度 dl/g
1	ジイソブチル-2,3- ナフタレン-ジカルボキ シレート	1.4	2.3	-	1.0	3.5	7,750	927	1.1
2	ジ-2-エチル-ヘキシ ル-マレート	1.4	1.8	29.6	1.0	2.5	8,600	94	1.1
3	ジイソブチルマレート	1.4	2.9	-	1.0	5.4	5,700	922	1.2
4	イソブチルアセテート	7	3.2	-	1.0	3.2	5,700	912	1.8
5	イソブチルビバレート	7	2.6	-	1.0	2.2	9,700	929	1.3
6	ジエチルジイソブチルマ レート	1.4	2.4	-	1.0	4.7	4,750	943	1.7
7	ジ- <i>n</i> -ブチルフタレー ト	1.4	2.6	-	2.0	3.5	9,600	912	1.3
8	ジイソブチルフタレート	1.4	2.4	350	2.0	3.6	16,100	918	1.3
9	ジイソブチルフタレート	1.4	2.4	350	1.0	3.8	13,200	955	1.2

表 I (続き)

1.0	ジ-2-エチルヘキシルセバセート	1.4	2.3	-	1.0	5.2	4,500	94.8	1.2
1.1	ジ-イソブチルフタレート	8	3.0	-	1.0	1.7	1,5000	97.5	1.6
1.2	ジ-イソブチル-フタレート	8	1.4	2.18	1.0	1.4	7,000	97.2	1.5
比較例1	エチルベンゾエート	7	2.0	2.66	1.0	4.6	6,000	90.6	1.4
比較例2	エチルベンゾエート	7	2.0	2.66	5	4.7	4,000	92.7	1.6
比較例3	エチルベンゾエート	7	1.5	-	2.33	6.0	2,400	91.3	1.2

表 II

実施例 番号	エステル	固体触媒成分			重合				I.I. %	固有粘度 $d_1/8$
		$MgCl_2$ モル/モル	固体成分の エステル 粉体 重量比	Ti含有量 モル/モル	表面積 $m^2/g$	$Al(C_2H_5)_3$ モル/モル	触媒 mg	收量 g重合体/ g触媒成分		
1.3	ジフェニルカーボネート	8	2	-	1.0	2.9	6,050	93.2	1.5	
1.4	1,2-ジヒドロキシ- ジアセテートベンゼン	6	1.3	-	1.0	4.1	6,100	92.1	1.4	
1.5	エチル-ジフェニルアセテート	5	1.9	-	1.0	3.8	6,400	91.1	1.2	
1.6	ジイソブチル-フタレート	7	1.4	1.57	2.0	1.9	9,100	98	1.3	
1.7	ジイソブチル-フタレート	7	1.4	1.57	1.00	2.0	9,000	94.3	1.1	
1.8	イソブチル-ベンゾイル アセテート	7	2.1	-	1.0	4.2	5,900	95.4	1.2	

表 I

実施例 番号	エステル	固体触媒成分		重合				固有粘度 $dL/g$
		固体成分の Ti含有量、 重量%	$Al(C_2H_5)_3$ モル/モル	PES	触媒 モル	収量 g重合体 g触媒成分	I.I. %	
19	ジオクチルフタレート	2.7	2.0	1.9	12100	92.2	1.8	
20	ジイソブチルフタレート	2.4	2.0	2.2	13900	96.9	1.2	
21	ジネオペンチルフタレート	3.5	2.0	1.5	18500	97	1.2	
22	ジフェニルフタレート	2.6	1.0	2.5	11000	94.5	1.8	
23	ジエチル-ブチルマロネート	3.9	1.0	2.9	12800	93.3	1.7	
24	ベンジルブチルフタレート	3.1	2.0	2.4	14000	96.1	1.4	
25	モノ-2-エチル-ヘキシル マレエート	2.8	1.0	5.0	8000	92.5	1.3	
26	モノイソブチルフタレート	3.1	1.0	2.4	10000	94.3	1.6	
比較例4	エチルベンゾエート	3.8	5	3.8	6850	91.5	1.5	

表 II

実施例 番号	エステル	固体触媒成分		重合				固有粘度 $dL/g$
		$MgCl_2$ エステル 粉砕 モル/モル	固体成分の Ti含有量、 重量%	$Al(C_2H_5)_3$ モル/モル	PES	触媒 モル	収量 g重合体 g触媒成分	
27	ジオクチルフタレート	4.7	1.9	2.0	2.7	12000	93.9	1.5
28	イソブチルフタレート	4.7	3.8	2.0	3.2	10000	96.5	1.4
29	ネオペンチルフタレート	9.4	1.9	2.0	3.0	12800	97.8	1.0
比較例5	エチルベンゾエート	5	3.1	1.0	4.9	7900	94.2	1.5

表 V

実験例 番号	アルコキシラン	重合		I.I. %	η <sub>inh</sub> 有粘度 dl/g
		触媒 mg	収率 % 重合体 /触媒成分		
3.0	エチルトリエトキシシラン	33.4	11.000	8.93	1.2
3.1	クロロフェニルジエトキシシラン	44.6	9.800	9.10	1.3
3.2	ジフェニルジエトキシシラン	25.1	14.300	9.24	1.0
3.3	フェニルジエトキシシラン	31.2	13.200	9.15	1.3
3.4	ジフェニルジメトキシシラン	22.2	18.200	9.31	1.5

## 手 続 補 正 書

昭和56年10月23日

特許庁長官 島田春樹 殿

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第126025号

## 2. 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

## 3. 補正をする者

事件との関係、特許出願人

住所 イタリー街ミラノ・フォロ水ナバーレ21

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ  
(氏名)

## 4. 代理人名 107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自動車会館

氏名(6078)弁理士 小田島 平吉

住所

氏名 (自発)



## 5. 補正命令の日付

昭和56年10月23日(先送り)



## 6. 補正の対象

明細書の“発明の詳細な説明”の欄

## 7. 補正の内容

別紙のとおり。

(1) 明細書第24頁下から3行に、「液状のMgジヘライド」とある前に、「液状のMgヘログン化合物たとえば」と加入する。

(2) 明細書第25頁3~4行に、「溶解されている……含有している」とあるを、「電子供与体化合物の存在下で」と訂正する。

(3) 明細書第31頁下から2行に、「エタン」とあるを、「ヘキサン」と訂正する。

(4) 明細書第42頁11行に、「安息香酸エチル」とあるを、「後掲表Ⅱに記載したエステル」と訂正する。

手 続 補 正 書

昭和 56 年 11 月 13 日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和 56 年特許願第 126025 号

2. 免明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 イタリー由ミラノ・フォロボナバールテ 31

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ  
(氏名)

4. 代理人 107

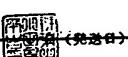
住所 東京都地区赤坂 1 丁目 9 番 15 号  
日本自転車会館

氏名 (6078)弁護士 小田島 平吉



住所

氏名 (自免)



5. 補正命令の日付

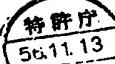
昭和 56 年 月 日 (発送日)

6. 補正の対象

明細書の“免明の詳細な説明”の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



特開昭 57-63310(18)

(II) 明細書第 8 頁下から 2 行に、「ヒドロカルビル基である」とあるを、

「ヒドロカルビル基である。該基はハロゲン、アルコキシ、アリーロキシなどの置換基を有してもよく、本免明に於てはヒドロカルビル基と呼称する。」

と訂正する。

- 2 -